

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212502

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

---

(51)Int.Cl. C09D183/04  
C09D171/02  
H01L 21/312  
H01L 21/316  
H01L 21/768

---

(21)Application number : 2001-006573

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.01.2001

(72)Inventor : YAGIHASHI FUJIO  
IWABUCHI MOTOAKI  
YAMAMOTO AKIRA

---

(54) **FILM-FORMING COMPOSITION, METHOD FOR FORMING POROUS FILM, AND THE POROUS FILM**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film-forming composition capable of forming a film that is porous, flat and uniform, and further has a low dielectric constant and a high mechanical strength, and therefore is most suitable as an insulating interlayer film when it is used in producing a semiconductor device, by using the composition.

**SOLUTION:** This film-forming composition contains (A) a silanol group-containing silicone resin having a number-average molecular weight of  $\geq 100$  and (B) a compound having a polyalkylene oxide structure, wherein the silanol group-containing silicone resin contains a structural unit (T unit) expressed by the general formula (1):  $R1-SiZ_3$  (R1 is a monovalent hydrocarbon radical which may be substituted or unsubstituted; and Z is OH, a hydrolyzable group or a siloxane residue, provided that at least one of Zs is a siloxane residue) in an amount of 30-100 mol%, and 30-80 mol% of the T units each comprise a structural unit (T-2 unit) which has a silanol group and is expressed by the general formula (2):  $R1-Si(OH)Z'2$  (Z' is a siloxane residue).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-212502  
(P2002-212502A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	フェージト* (参考)
C O 9 D 183/04		C O 9 D 183/04	4 J 0 3 8
	171/02	171/02	5 F 0 3 3
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 5 F 0 5 8
	21/316	21/316	G
	21/768	21/90	Q
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-6573(P2001-6573)

(22) 出願日 平成13年1月15日 (2001.1.15)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 八木橋 不二夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 岩淵 元亮

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

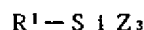
(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

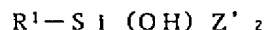
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び多孔質膜

(57) 【要約】



で表される構造単位 (T単位) を30~100モル%含



で表されるシラノール基を1個含有する構造単位 (T-2単位) を30~80モル%含有し (但し、上記式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少なくとも1つはシロキサン残基を示し、Z'はシロキサン残基を示す。)、数平均分子量が100以上であるシラノール基含有シリコン樹脂と、(B) ポリアルキレン

【解決手段】 (A) 下記一般式 (1)

(1)

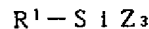
有し、かつこのT単位のうち、下記一般式 (2)

(2)

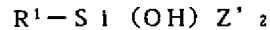
オキサイド構造を有する化合物とを含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【効果】 本発明の組成物を用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に、誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい、半導体デバイス製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。

## 【特許請求の範囲】



で表される構造単位 (T 単位) を 30~100 モル% 含



で表されるシラノール基を 1 個含有する構造単位 (T-2 単位) を 30~80 モル% 含有し (但し、上記式中 R<sup>1</sup> は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、Z は OH 基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少なくとも 1 つはシロキサン残基を示し、Z' はシロキサン残基を示す。)、数平均分子量が 100 以上であるシラノール基含有シリコン樹脂と、(B) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物とを含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項 2】 (B) 成分のポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物が、ポリエーテルシリコンであることを特徴とする請求項 1 記載の膜形成用組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の組成物を基板に塗布し、形成された膜を (B) 成分の分解温度以上の温度で加熱することを特徴とする多孔質膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の方法によって得られた多孔質膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械的強度に優れた多孔質膜を形成し得る膜形成用組成物、並びに多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体集積回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は金属配線の抵抗と配線間容量の積に比例するいわゆる RC 遅延と呼ばれるものである。

【0003】 従って配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間容量を小さくすることが必要である。

【0004】 配線間容量を低下させることで半導体デバイスはより高集積化しても配線遅延を引き起こさないため、高速化が可能になり、更に消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0005】 配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられ、比誘電率の低い絶縁膜としては、従来のシリコン酸化膜に代えて多孔質膜が検討されている。比誘電率 2.0 以下を達成可能な膜で実用的なものとしては多孔質膜がほとんど唯一の膜といえ、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0006】 第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体

## 【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1)

(1)

有し、かつこの T 単位のうち、下記一般式 (2)

(2)

溶液を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、揮発した成分の後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

【0007】 第二の多孔質の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するか CVD 法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質を形成する方法が知られている。

【0008】 第三の多孔質膜の形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間多数の細孔を形成する方法が知られている。

【0009】 更に第四の方法として、特開 2000-44875 号公報には、(A)  $R^1_n Si(O R^2)_{4-n}$  (R<sup>1</sup> は一価の有機基で、n は 0~2 の整数) で表される成分、(B) 金属キレート化合物、及び (C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

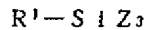
【0010】 しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。即ち、第一の多孔質の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるためコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

【0011】 また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要になるので、コストが高くなるという問題があると共に、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、そのままでは吸湿性が高く膜質の著しい劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化するため、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルを CVD 法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマ CVD 装置とは異なる特殊な CVD 装置が必要になるので、やはりコストが高くなる。

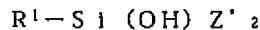
【0012】 第三の多孔質膜の形成方法は、シリカ微粒子同士の間形成される細孔の径は、幾何学的に堆積されるシリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまいうので、多孔質膜の比誘電率を 2 以下にすることが困難であるという問題がある。

【0013】第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)成分の金属キレート化合物は、(A)、(C)成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であり必須であるが、成分を複雑化し、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ち、キレート成分無しで均一な溶液が形成でき、その硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

【0014】本発明は、前記の諸問題を一挙に解決し、簡単な工程かつ低コストで、比誘電率が2.0以下であ

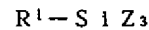


で表される構造単位(T単位)を30~100モル%含

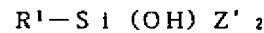


で表されるシラノール基を1個含有する構造単位(T-2単位)を30~80モル%含有し(但し、上記式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少なくとも1つはシロキサン残基を示し、Z'はシロキサン残基を示す。)、数平均分子量が100以上であるシラノール基含有シリコン樹脂を使用することができ、このようなシリコン樹脂を用いることで、均一な溶液であり、かつこの溶液を塗布し硬化した後も均一な被膜を形成できることを見出した。

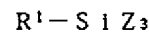
【0016】そして、このようなシリコン樹脂とポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物の混合物を塗布し硬化したところ、均一で平坦な被膜が形成でき、更にこのようにして形成された膜をポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物成分が分解する温度で加熱した場合、シリコン樹脂成分の硬化が進行すると同時にポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物成分は分解し、その分解生成物が蒸発し、膜内に空隙が生じ結局多



で表される構造単位(T単位)を30~100モル%、好ましくは60~100モル%含有し、かつこのT単位



で表されるシラノール基を1個含有する構造単位(T-2単位)を30~80モル%、好ましくは40~70モル%含有し(但し、上記式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH基、加水分解性基及びシ



で表される本シリコン樹脂を構成する構造単位中、R<sup>1</sup>の一価炭化水素基としては、炭素数1~12のものが好ましく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基等や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子、グリシジル基やグリシジロキシ基等のエポキシ含有基で置換された基を挙げることができる。具体的にアルキル基、アリール基、グリシジル基を挙げることができ、ここでアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキ

る多孔質膜を形成できる膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び多孔質膜を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、従来の検討からシリコン成分は通常、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物との相溶性が低く、そのままでは均一に混合することは困難であるという知見を有していた。しかし、この問題はシリコン成分の構造を制御すること、具体的には、下記一般式(1)



有し、かつこのT単位のうち、下記一般式(2)



孔質膜となることを見出すと共に、その比誘電率を測定した結果、このような膜はシリコン樹脂本来の比誘電率よりも遥かに小さな値を示し、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物成分の含有量の異なる組成物を調整することによって1.2~2.7程度の任意の値の誘電率を持つ被膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0017】従って、本発明は、(A)上記シリコン樹脂と、(B)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物とを含有することを特徴とする膜形成用組成物、この組成物を基板に塗布し、形成された膜を(B)成分の分解温度以上の温度で加熱することを特徴とする多孔質膜の形成方法、及びこの方法によって得られた多孔質膜を提供する。

【0018】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる(A)のシリコン樹脂成分は以下のように定義される。

【0019】下記一般式(1)



のうち、下記一般式(2)



ロキサン残基から選ばれ、少なくとも1つはシロキサン残基を示す。)、数平均分子量が100以上であるシラノール基含有シリコン樹脂である。

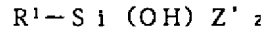
【0020】ここにおいて、下記一般式(1)



ル基は鎖状でも分岐していてもよく、更に水素原子がフッ素原子で置換されてもよい。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0021】更に、Zは、OH基、加水分解性基又はシロキサン残基を表し、加水分解性基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、ビニロキシ基、2-プロペノキシ基等のアルケノキシ基、フェノキシ基、アセトキシ基等のアシロキシ基、ブタノキシム基等のオキシム基、アミ

ノ基などを挙げることができる。これらの中でアルコキシ基が好ましく、特に加水分解・縮合時の制御のし易さから、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基を用いるのが好ましい。また、シロキサン残基は、酸素原子を介して隣接する珪素原子に結合し、シロ



で表されるシラノール基を1個含有する構造単位(T-2単位)を30~80モル%含有する。ここにおいて、R<sup>1</sup>は上記と同様に定義され、Z'はシロキサン残基である。

【0023】なお、上記シリコン樹脂は、上記式

(1)のR<sup>1</sup>-SiZ<sub>3</sub>以外の基として、R<sup>1</sup><sub>3</sub>-SiZ(M単位)、R<sup>1</sup><sub>2</sub>-SiZ<sub>2</sub>(D単位)、SiZ<sub>4</sub>(Q単位)を含んでもよい。この場合、M単位は0~30モル%、特に0~10モル%、D単位は0~50モル%、特に0~20モル%、Q単位は0~30モル%、特に0~10モル%の含有量とすることができる。但し、M単位、D単位、Q単位のZの少なくとも1つはシロキサン残基である。

【0024】次に、本発明で適用されるシラノール基含有シリコン樹脂の分子量について述べると、塗布し、均一な膜を形成しようとした場合、シリコン樹脂は一定以上の分子量を有していることが均一な膜を形成する上で望ましい。この点から、本発明においては数平均分子量が100以上のシリコン樹脂を使用することが必要である。100未満では適度な構造的性が確保できないため均一な膜の形成が困難であり、また保存安定性も劣る。好ましくは、数平均分子量は500~10000、特に好ましくは1000~5000である。

【0025】本発明に適用可能なシリコン樹脂は、上記条件を満たしていると同時に、シラノール基を一定量以上含有していることが好ましく、シリコン樹脂中5重量%以上、特に6~20重量%含有しているのが好ましい。シラノール基含有量が少なすぎると架橋に寄与するシラノール基の絶対量が不足するため、硬化被膜の硬度が低下する場合がある。

【0026】上記条件を満たしていれば、シリコン樹脂はいかなる方法で製造してもよい。具体的製造方法を以下に述べる。

【0027】製造するための原料としては、加水分解性基としてアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、オキシム基等の官能基を有するシラン化合物、或いはその部分加水分解・縮合物を使用することができる。加水分解反応の制御のし易さ、或いは加水分解副生成物の処理のし易さ、及び経済的観点から、加水分解性基としては、アルコキシ基或いはクロル原子、特にアルコキシ基を採用するのがよい。クロル原子を用いる場合は、クロル原子を完全に加水分解させ、シリコン樹脂中に塩素原子を残さないようにすることが好ましい。また、加水分解性基の数は、

キサン結合を形成している置換基のことを意味し、-O-(Si≡)となっているが、酸素原子が隣接する珪素原子と共有するためO<sub>1/2</sub>と表すこともできる。

【0022】更にこのシリコン樹脂中には下記一般式(2)



珪素原子1個あたり1個、2個、3個又は4個含有し、上記条件を満たす有機置換基R<sup>1</sup>を有するシラン化合物であればいかなるものも使用可能であるが、加水分解性基Xの数が3、即ちR<sup>1</sup>SiX<sub>3</sub>で示される加水分解性シラン化合物を全加水分解性シラン化合物中の30~100モル%、特に50~100モル%を使用する。なお、他の加水分解性シラン化合物としては、SiX<sub>4</sub>、R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>、R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiXを用いることができる。

【0028】具体的には、テトラクロルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等の4官能シラン(加水分解性基4個): SiX<sub>4</sub>、メチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリクロルシラン、ブチルトリクロルシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリクロルシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリクロルシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリクロルシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン等の3官能シラン(加水分解性基3個): R<sup>1</sup>SiX<sub>3</sub>、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジイソプロペノキシシラン、プロピルメチルジクロルシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジクロルシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジメトキシシラン等の2官能シラン(加水分解性基2個): R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>、トリメチルクロルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロペノキシシラン、ジメチルフェニルクロルシラン等の1官能シラン(加水分解性基1個): R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiX、及び有機官能基を有するいわゆるシランカップリング剤、例えばビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン、3-(4-ビニルフェニル)プロ

ビルトリメトキシシラン、4-ビニルフェニルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロビルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロルシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロビルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロビルメチルジエトキシシラン、及びこれらの部分加水分解物などが使用可能なシラン化合物の例として挙げられる。

【0029】操作性、副生物の留去のし易さから、アルコキシシラン、特にメトキシシラン或いはエトキシシランを使用するのがより好ましい。なお、使用可能な有機珪素化合物は上記のものに限定されるものではない。更にこれらのシラン化合物の1種又は2種以上の混合物を使用してもよい。

【0030】本発明に係るシラノール基含有シリコーン樹脂は、上記加水分解性シラン化合物を水溶液中で加水分解することにより得られる点に最大の特徴がある。実質的に有機溶剤をほとんど含有しない親水性条件下で加水分解を実施すると、本発明を特徴付けるT-2単位を多量に含有する構造的性を有する特異なシリコーン樹脂が得られる。このシリコーン樹脂は、以下の各工程を経て調製される。

【0031】まず、第一段階は、前述した各種加水分解性有機シラン化合物をpH1~7の水溶液中で加水分解・縮合する過程である。加水分解に使用する水の量は、上記の諸条件を満足する組成に配合したシラン化合物或いはその混合物100重量部に対して50~5000重量部使用するのがよい。50重量部未満では反応系内の水量が少ないため、前述したシラノール基の反応性の制御が難しく、構造的性の付与が不可能な場合が生じる。また、5000重量部を超過すると原料のシラン濃度が低すぎ、縮合反応が遅くなってしまう場合がある。

【0032】加水分解は、水溶液にシラン化合物を加え、攪拌することにより行う。加水分解、特に初期の加水分解を促進させるために、加水分解用触媒を添加してもよい。加水分解用触媒は、シラン化合物を添加する前に水溶液に添加してもよいし、シラン化合物を分散させた後の分散液に添加してもよい。加水分解用触媒としては、従来公知の触媒を使用することができ、添加した水溶液がpH1~7の酸性を示すものを適用するのがよい。特に、酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スル

ホン酸、酸性或いは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂等の固体酸などが好ましい。具体例としては、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、マレイン酸、トリフルオロ酢酸に代表される有機酸、メタン磺オン酸、パラトルエン磺オン酸、トリフルオロメタン磺オン酸などの磺オン酸類及び表面に磺オン酸基又はカルボン酸基を有するカチオン交換樹脂等が挙げられる。

【0033】加水分解用触媒を使用する場合、その添加量は珪素原子上の加水分解性基1モルに対して0.001~10モル%の範囲であることが好ましい。pH1未満の強酸性条件下、或いはpH7を超えるアルカリ性条件下では、シラノール基が極めて不安定になりやすい。より好ましくは、使用する水溶液のpHが2~6である。水量は加水分解性基の量に対して大過剰であるため、加水分解は完全に進行する。この条件下で室温乃至加熱下攪拌することにより、容易にシラノール基同士の縮合が進行する。

【0034】この段階では、系内には加水分解副生成物が存在するため、シラノール基含有シリコーン樹脂の前駆体であるシラン反応混合物は、溶液中に溶解して存在する。

【0035】第二段階は、この反応混合物を含む溶液から加水分解副生成物を系外に除去し、主としてシラノール基含有シリコーン樹脂と水を含有する系にする過程である。

【0036】即ち、第一の過程で得られたシラン反応混合物を含有する溶液を、常圧下80℃以下、好ましくは30~70℃程度の温度条件下で加熱するか、或いは室温~80℃、好ましくは室温~70℃の温度下、20mmHg~常圧に減圧することにより、アルコール等の加水分解副生成物を留去し、実質的にシラノール基含有シリコーン樹脂と水からなる系に変換する。この過程において、シリコーン樹脂の縮合度は更に進行する。

【0037】第一段階である程度加水分解縮合したシリコーン樹脂は、縮合の更なる進行に伴い高分子化し、徐々に親水性を失う。同時に、シリコーン樹脂が溶存する外部環境も大部分が水となってくる。

【0038】加水分解副生成物を、その生成量の30~100%を除去することによりシラノール基含有シリコーン樹脂は溶液中にもはや溶解できなくなり、溶液は微濁乃至白濁した状態となる。副生成物の50~100%が除去されると、シリコーン樹脂は水層に不溶となり、静置することにより沈降する。

【0039】このようにして水層から分離したシリコーン樹脂は、それ自体を取り出すことも可能であるが、水と均一に相溶しない有機溶媒を添加し、溶液として水層から分離することも可能である。このような有機溶媒としてはジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、

酢酸イソブチル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0040】本発明に用いられるシリコーン樹脂はこのようにして製造することが可能であるが、先に定義した範囲であればいかなる製造法によるものであっても用いることができ、製造法によって限定されるものではない。

【0041】次に、(B)成分であるポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物について説明する。

【0042】本発明におけるポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド又は両者を共重合した化合物が挙げられる。また、その末端に関しては特に限定されず、通常水酸基、アルキル基、アシル基のものが知られている。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基などが実例として挙げられ、アシル基としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基が実例として挙げられる。

【0043】更にこのポリオキシアルキレンオキシド構造を有する化合物として、ポリエーテルシリコーンも用いることができる。これはポリアルキレンオキシド構造の末端にシリコーン鎖の結合した構造を有する化合物の総称であり、塗料用のレベリング剤やウレタン発泡の整泡剤として広範に工業的に用いられている材料である。

【0044】ポリエーテルシリコーン化合物としてはシリコーン鎖の一方の末端にポリアルキレンオキシド鎖が結合した片末端変性ポリエーテルシリコーン、シリコーン鎖の両方の末端にポリアルキレンオキシド鎖の結合した両末端変性ポリエーテルシリコーン、シリコーン鎖の主鎖部分にポリアルキレンオキシド鎖の結合した側鎖変性ポリエーテルシリコーンが例示されるが、これらのいずれも用いることができる。

【0045】本発明にかかるシリコーン樹脂を用いた場合、通常、これらのポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物は、通常、これらのシラノール基の結合した珪素原子の割合が小さな樹脂の場合に比べ、大きな溶解性を示す。そのため、均一な膜形成が可能となる。

【0046】本発明において、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物のポリスチレン換算数平均分子量は好ましくは100~100000、特に好ましくは1000~20000である。(A)成分と(B)成分の配合割合は、重量比で5:95~95:5が好ましく、特に好ましくは10:90~80:20である。

【0047】また、これら二成分の相溶性を更に大きくするためにエポキシ基を含有する置換基を有するアルコキシランを添加することが有効である。このようなアルコキシランの実例としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロ

ピル)メチルジエトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、( $\beta$ -3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル)トリメトキシシラン、

( $\beta$ -3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル)メチルジメトキシシラン、( $\beta$ -3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル)トリエトキシシラン、( $\beta$ -3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル)メチルジエトキシシランなどが実例として挙げられ、これらは(A)成分と(B)成分の合計量に対して0.5~10重量%、特に1~7重量%の割合で添加することが好ましい。

【0048】本発明の膜形成用組成物は、上記(A)、(B)成分を含有するが、この場合、これら(A)、(B)成分は溶媒に溶解して用いられる。かかる溶媒としては、上述したシリコーン樹脂を可溶とする有機溶媒が例示される。この溶媒は、シリコーン樹脂100重量部に対して100~1000重量部、特に150~500重量部の割合とすることが好ましい。

【0049】本発明の膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としては通常の半導体デバイス製造で用いられる方法であればどんな方法でも用いることができるが、例えばスピコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常0.2~20 $\mu$ mである。次いで、形成された塗膜を加熱するが、これは通常プリベークと呼ばれる工程で塗布液中の溶媒を蒸発させ、塗布膜の形状を固定化することを目的とする。このときの加熱温度は塗布液中の溶媒を蒸発させるのに十分な温度が用いられる。

【0050】このようにして形成した膜を、(A)成分が硬化し、かつ(B)成分が分解蒸発するのに十分な温度に加熱することによって細孔を有する硬化膜を形成することができる。

【0051】この加熱方法としては、300~500 $^{\circ}$ Cの温度で加熱することが好ましく、これにより本組成物の場合細孔を有する多孔質膜となる。加熱時間は1分~2時間程度であるが、より好ましくは5分~1時間である。加熱温度が低すぎると、(A)成分の硬化と(B)成分の分解蒸発が進行せず、硬化不十分で機械的強度が小さな膜しか形成できず、また高すぎる温度は(A)成分の過剰な分解をもたらしたり膜強度の低下をもたらすと共に、半導体デバイス製造プロセスに適合しないことがあり、350~450 $^{\circ}$ Cの温度がより好ましい。

【0052】この加熱の時の雰囲気としては大気中で行った場合と不活性ガス雰囲気で行った場合、膜の細孔の分布及び機械的強度に差異が生じるが、これを制御することで膜物性の制御が可能であり、どのようなものであっても用いることができ、限定されない。

【0053】不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガスなどを挙げることができる。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば5ppm以下の値となるように使用することが好ましく、このように不活性ガス中で加熱することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【0054】また、本発明の膜の製造方法において、減圧状態で多孔質膜形成用組成物を加熱（反応）することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【0055】本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常100nm以下の細孔を有し、空隙率は5~70%である。また膜の誘電率は、通常、2.7~1.2、好ましくは2.5~1.2、より好ましくは2.2~1.2である。従って、本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【0056】

【実施例】以下、製造例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0057】〔製造例1〕2リットルのフラスコにメルトリメトキシシラン408g（3.0モル）を仕込み、窒素雰囲気下、0℃で水800gを加えてよく混合した。ここに、氷冷下、0.05Nの塩酸水溶液216gを40分間かけて滴下し、加水分解反応を行った。滴下終了後、10℃以下で1時間攪拌し、更に室温で3時間攪拌して、加水分解反応を完結させた。

【0058】次いで、加水分解で生成したメタノール及び水を70℃×60Torrの条件下で1時間減圧留去し、1136gの溶液を得た。溶液は白濁しており、一昼夜静置すると2層に分離し、水に不溶となったシリコーン樹脂は沈降した。

【0059】この白濁溶液にメチルイソブチルケトン2

00gを加えよく攪拌した後、静置し水層から分離した。これによって溶液398gが得られた。

【0060】このシラノール基含有シリコーン樹脂の<sup>29</sup>NMR分析を行ったところ、T単位が100モル%であり、そのうちT-1単位を2モル%、T-2単位を42モル%、T-3単位を56モル%含んでおり、このシリコーン樹脂の数平均分子量は1800であった。

但し、T-1単位： $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{Z}'$

T-2単位： $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{Z}'_2$

10 T-3単位： $\text{CH}_3\text{SiZ}'_3$

【0061】〔製造例2〕2リットルのフラスコにメルトリメトキシシラン367g及びジメチルジメトキシシラン41gを仕込んだほかは製造例1と同様に反応を行ったところ、メチルイソブチルケトン溶液として412gが得られた。GPCによるポリスチレン換算数平均分子量は2100であった。得られたシリコーン樹脂は、T単位が89モル%、D単位が11モル%であり、T単位のうちT-1単位が4モル%、T-2単位が40モル%、T-3単位が56モル%であった（なお、T-1~T-3単位は上記と同じ）。

【0062】〔実施例、比較例〕表1に示す成分の塗布膜溶液をスピコートした膜を熱処理して多孔質膜とし、その評価を行った。塗布溶液は、(A)、(B)成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで溶解し、不揮発残分30~40重量%の溶液とし、スピン塗布した。このときの回転数は1500~3000回転で60秒間とした。塗布後、100℃、60秒間のプリバークを行い、その後大気中で400℃、60分間、オープン中で加熱した。周波数100kHzで横河・ヒューレットパッカード（株）製HP16451B電極及びHP4284AプレジジョンLCRメータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

	(A)成分	(B)成分	混合比 (重量比)	平坦性	屈折率	誘電率
比較例 1	製造例 1	(1)	100:0	○	1.383	2.5
実施例 1	製造例 1	(1)	70:30	○	1.303	2.2
実施例 2	製造例 1	(1)	40:60	○	1.267	1.8
実施例 3	製造例 2	(1)	40:60	○	1.263	1.9
実施例 4	製造例 1	(2)	40:60	○	1.267	2
実施例 5	製造例 1	(3)	40:60	○	1.263	2
実施例 6	製造例 2	(4)	40:60	○	1.266	2.1

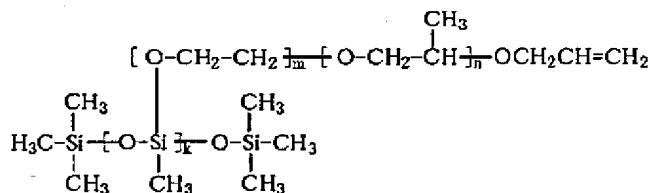
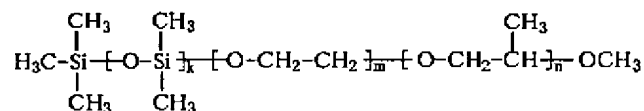
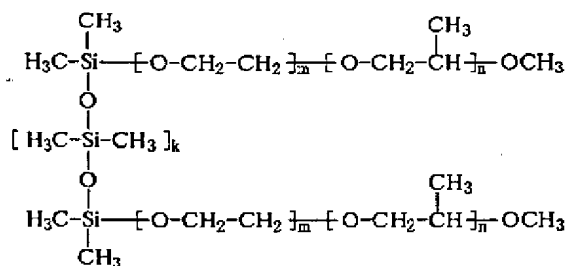
(注) 平坦性：○良好、×不良

【0064】

【化1】



## (1) ポリエーテル

(2) ポリエーテルシリコーン  $k : 12, m : 12, n : 3$ (3) ポリエーテルシリコーン  $k : 4, m : 12, n : 3$ (4) ポリエーテルシリコーン  $k : 12, m : 20, n : 15$ 

## 【0065】

【発明の効果】本発明の組成物を用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共

に、誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい、半導体デバイス製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 昭  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

Fターム(参考) 4J038 DFO12 DL051 DL071 DL132  
GA03 GA15 NA11 NA12 NA17  
NA24 PA19 PB09 PC02  
5F033 RR21 RR23 RR29 SS22 XX23  
5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH02